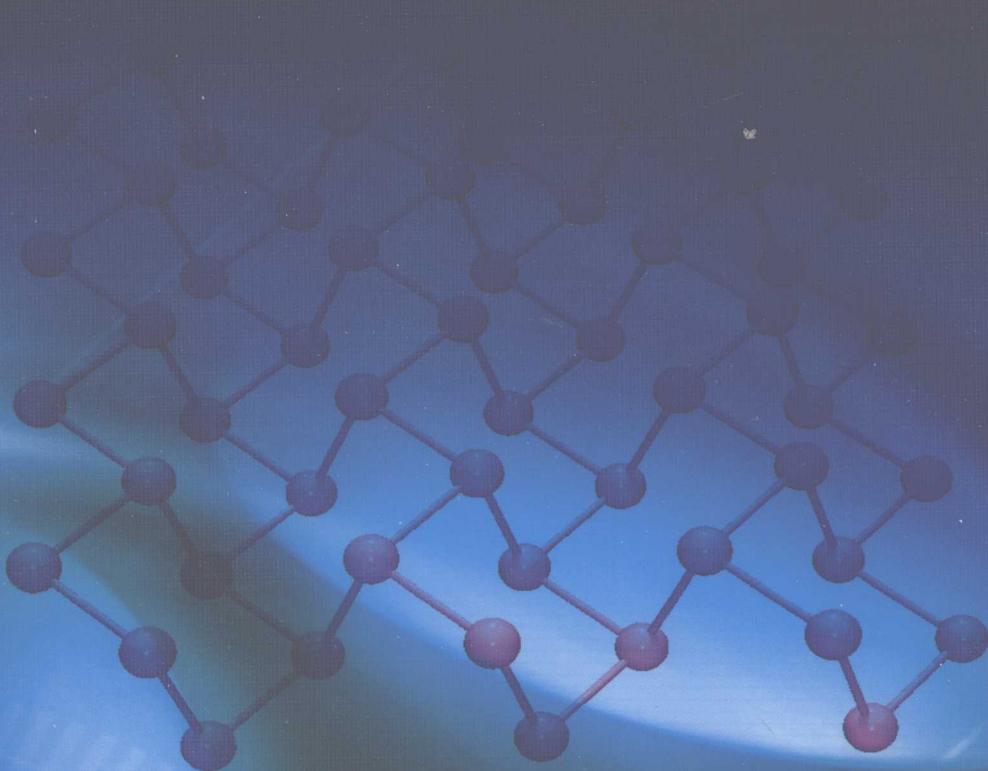


高 等 学 校 教 材

WUJI HUAXUE
无机化学

王元兰 主编



化 学 工 业 出 版 社

高等学校教材

无机化学

王元兰 主编



化学工业出版社

·北京·

全书共九章，主要内容包括：溶液、表面化学与胶体化学、原子结构和元素周期律、化学键与分子结构、化学反应基本理论、溶液中的离子平衡、氧化还原与电化学、配位化合物、元素综述等。还阐述了化学与生命、信息、材料、能源、环境等学科的关系，体现其他学科与化学的交叉渗透。每章后面附有知识拓展，具有趣味性、实用性和拓展性。章后还附有本章小结；习题附有参考答案，可以方便学生自学和复习。为方便教学，本书还配有电子教案。

本教材可作为高等院校农、林、建筑、材料、环境类等专业的教材，亦可供有关专业技术人员参考。

学 科 教 材

主编 王元兰

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/王元兰主编·一北京：化学工业出版社，

2008.5

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02595-1

I. 无… II. 王… III. 无机化学-高等学校-教材
IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 051274 号

责任编辑：旷英姿 陈有华

装帧设计：史利平

责任校对：凌亚男

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京云浩印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 1/4 字数 411 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着时代的前进，知识量越来越大，如何在有限的课时内将基本的理论和知识传授给学生显得越来越重要。因此高等学校的教学内容、教学体系的改革是十分重要的。无机化学是高等院校农学、林学、生物、食品、资源环境、给水排水工程、无机非金属材料工程、建筑类等专业的一门重要基础课。本书考虑到农林、生物、环境、建筑类院校对本课程的要求及大学一年级学生的实际水平，在内容选择和安排上保持了无机化学学科的科学性和系统性，避免了复杂的理论推导，文字叙述也力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。

本书在内容选编方面，有以下几个特点。

1. 注重理论联系实际和专业需要。本书重点阐述了与农林、生物、环境、建筑、材料等领域紧密相关的内容，如溶液理论、酸碱平衡、沉淀溶解平衡、表面化学、胶体化学、电化学、配位化学、物质结构理论；而生物能源、离子的生理平衡、微量元素与生命过程、农药与化学、绿色化学与环境保护等相关内容在本书中都得到了相应的体现。这样既能激发学生的学习兴趣，又能拓展学生的知识面。

2. 在知识拓展部分重点介绍了化学与其他学科交叉领域的热点问题和最新动态，为学生将化学知识应用于其他领域打开了一扇窗口。我们试图用这种方式将最新和最前沿的知识引进教材和课堂，为学生将来在学科交叉领域进行创新打下基础。

3. 本书在每章后面编写了多种类型的习题，并附有习题参考答案，可以方便学生自学和复习。为方便教学，本书还配有电子教案。

4. 本书根据 30~52 学时教学计划编写。各院校可以根据专业需要和教学学时，对相关内容进行取舍。

本书由王元兰主编，并负责全书的策划、编排和审订及最后的统稿、复核工作，王崇臣、邓洪任副主编。参加编写工作的有中南林业科技大学的王元兰（绪论、第六章）、邓洪（第二、三章）、汤林（第一章）、李青（第五章）、肖红波（第七章）和北京建筑工程学院的王崇臣（第八、九章及第四章中的分子结构）、张亚东（第四章中的化学键）。与本教材配套的电子教案由邓洪和王元兰制作。

本书在编写过程中得到了中南林业科技大学和北京建筑工程学院化学教研室同仁的支持，特别是中南林业科技大学的陈学泽教授、胡云楚教授和周莹教授提供了不少素材和修改建议。“北京市可持续水与废物循环利用技术项目（BJE 10016200611）”学术创新团队也对本书给予了支持和帮助。在此谨向他们致以诚挚的谢意。

本书可作为农学、林学、生物、食品、资源环境、畜牧兽医、无机非金属材料工程、建筑专业及其他相关专业的教科书或参考书，也可供社会读者阅读。

本书在编写时力求做到开拓创新、尽善尽美，但由于我们水平有限，书中仍难免有不妥之处，敬请同行和读者批评指正。

编者

2008 年 3 月

目 录

绪论	1	二、电离能和电子亲和能	46
第一章 溶液	4	三、电负性	48
第一节 溶液的浓度	4	知识拓展 物质的层次	49
一、溶液的概念	4	习题	50
二、溶液的浓度	4	第四章 化学键与分子结构	52
第二节 稀溶液的依数性	6	第一节 离子键	52
一、溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律	6	一、离子键的形成	52
二、溶液的沸点升高	7	二、离子键的本质与特点	52
三、溶液的凝固点降低	8	三、离子的特征	53
四、溶液的渗透压	9	四、离子键的强度	54
知识拓展 强电解质溶液理论简介	11	第二节 价键理论	55
习题	12	一、价键理论	55
第二章 表面化学与胶体化学	14	二、杂化轨道理论	59
第一节 表面化学	14	三、分子轨道理论	63
一、表面能与表面张力	15	第三节 分子间力和氢键	67
二、润湿现象	17	一、分子的极性	67
三、弯曲液面的附加压力和毛细现象	18	二、分子间作用力（范德华力）	68
四、固体表面上的吸附作用	20	三、氢键	70
第二节 胶体化学	21	知识拓展 新型纳米材料——碳纳米管	72
一、分散系统	21	习题	73
二、溶胶的性质	23	第五章 化学反应基本理论	75
三、胶团结构	25	第一节 化学热力学初步	75
四、溶胶的稳定性和聚沉	26	一、基本概念和术语	75
五、高分子化合物溶液	28	二、热力学第一定律和热化学	77
六、表面活性物质和乳浊液	29	三、化学反应的方向	82
知识拓展 使固体也能轻如烟的气凝胶	31	第二节 化学反应速率	87
习题	31	一、化学反应速率及表示方法	87
第三章 原子结构和元素周期律	33	二、化学反应速率理论	88
第一节 核外电子的运动状态	33	三、影响反应速率的因素	90
一、氢原子光谱和玻尔模型	33	知识拓展 酶催化剂	94
二、核外电子运动的波粒二象性	35	第三节 化学平衡	95
三、核外电子运动状态的近代描述	35	一、可逆反应与化学平衡	95
第二节 原子核外电子排布和元素周期律	39	二、平衡常数	96
一、核外电子排布原理	39	三、多重平衡规则	98
二、多电子原子轨道的能量	39	四、化学平衡的移动	99
三、核外电子的排布和元素周期律	40	知识拓展 化学振荡反应	103
四、屏蔽效应和钻穿效应	44	习题	104
第三节 元素性质的周期性	44	第六章 溶液中的离子平衡	106
一、原子半径 (r_A)	45	第一节 酸碱理论	106

一、酸碱的质子理论	106	知识拓展 配位化合物的应用	162
二、酸碱的电子理论	108	习题	163
第二节 弱电解质的电离平衡	108	第九章 元素选述	165
一、弱电解质的电离平衡	108	第一节 s 区元素	165
二、缓冲溶液	114	一、氢	165
三、盐类的水解	117	二、碱金属和碱土金属	167
第三节 沉淀-溶解平衡	122	习题	174
一、溶度积原理	122	第二节 p 区元素	175
二、难溶电解质沉淀的生成和溶解	124	一、p 区元素的概论	175
知识拓展 绿色化学	128	二、硼族元素	177
习题	129	三、碳族元素	181
第七章 氧化还原与电化学	132	四、氮族元素	186
第一节 氧化还原反应	132	五、氧族元素	193
一、化合价和氧化数	132	六、卤族元素	201
二、氧化剂和还原剂	133	知识拓展 小托马斯·米奇利两项发明	
三、氧化还原电对	133	的兴衰	204
四、氧化还原反应方程式的配平	134	习题	206
第二节 原电池与电极电位	137	第三节 d 区元素	207
一、原电池	137	一、过渡元素的通性	207
二、电极电位	138	二、铬副族	208
三、能斯特方程	140	三、锰副族	210
第三节 电极电位的应用	142	四、铁系元素	212
一、判断氧化剂和还原剂的相对强弱	142	知识拓展 神奇的形状记忆合金	215
二、判断氧化还原反应的方向和限度	143	习题	216
三、元素电位图	145	第四节 ds 区元素	217
知识拓展 新型化学电源家族中的		一、铜族元素	217
一员——钠硫电池	146	二、锌族元素	221
习题	147	知识拓展 镉、汞、砷在土壤中的迁移	
第八章 配位化合物	149	转化	225
第一节 配合物的基本概念	149	习题	226
一、配位键	149	部分习题参考答案	227
二、配位化合物的定义	149	附录	236
三、配合物的组成	150	附录 1 基本物理常数表	236
四、配合物的化学式和命名	152	附录 2 单位换算	236
第二节 配位平衡	153	附录 3 一些物质的标准生成焓、标准	
一、配位平衡常数	153	生成 Gibbs 函数和标准熵	
二、配位平衡的移动	154	(298K)	236
第三节 配合物的价键理论	156	附录 4 一些水合离子的标准生成焓、	
一、价键理论的基本要点	156	标准生成 Gibbs 函数和标准熵	
二、配合物的空间构型	156	(298K)	240
三、外轨型和内轨型配合物	158	附录 5 难溶化合物溶度积	
第四节 融合物	160	(291~298K)	241
一、基本概念	160	附录 6 一些常见配离子的稳定常数	
二、融合物的稳定性	161	(298K)	242
三、融合物的应用	161		

附录 7 配合物的累积稳定常数	242
附录 8 金属离子与氨基酸螯合剂形成的配合物的稳定常数 ($\lg K_{MY}$)	244
附录 9 一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	244
附录 10 标准电极电位表 (298K)	245
附录 11 一些氧化还原电对的条件电位 (298K)	247
附录 12 相对分子质量表	248
参考文献	251
元素周期表	252

绪论

1. 化学在社会发展中的作用和地位

人类的生存和人类社会的发展无不依赖于物质基础，而化学的研究对象就是物质。化学是在分子、原子、离子层次上研究物质的组成、性质、结构及反应规律的一门科学。因此，化学与人类之间有着十分密切的关系。火的发现和使用，就是人类认识的第一个化学现象。原始人类正是在懂得了火的使用之后才由野蛮进入了文明，随后又逐渐掌握了铜、铁等金属的冶炼，烧制陶瓷，酿造，染色，造纸，火药等与化学过程相关的工艺，并在此过程中了解了一些物质的性质，积累了一些有价值的化学实践经验。17世纪中叶以后波义耳 (R. Boyle) 科学元素说的提出，以及道尔顿 (J. Dalton) 的原子论、阿伏加德罗 (A. Avogadro) 分子假说的确立，门捷列夫 (Д. И. Менделеев) 元素周期表的发现……使化学从一门经验性、零散性的技术发展成为一门有自己科学理论的、独立的科学，并形成了无机化学、有机化学、分析化学、物理化学四大分支学科。

19世纪末20世纪初，由于X射线、放射性和电子、中子的发现，打开了探索原子和原子核结构的大门，以量子化学为基础的原子结构和分子结构理论揭示了微观世界的奥秘，使化学在研究内容、研究方法、实验技术和应用等方面取得了长足的进步和深刻的变化，化学的发展迈入了现代化学的新时期。化学的研究从宏观深入到微观，从定性走向定量，从描述过渡到推理，从静态推进到动态。化学形成了以说明物质的结构、性质、反应以及它们之间的相互关系及变化规律为主体的较为完整的理论体系。

化学研究的方法和分析测试的手段越来越现代化。现代化的实验技术如超高压、超低温、超高真空、超临界、等离子体及光声电等在化学反应中的应用，使一些反应能够在极端条件下进行，从而合成出常规条件下难以制备的新化合物。各种光谱仪、色谱仪、质谱仪、核磁共振仪、热谱仪、能谱仪、电子显微镜等高精度、高灵敏度、多功能、全自动的现代分析仪器能够准确地测定化合物的物相、组成、含量、分子结构和晶体结构。高新技术的使用使化学家不但有能力合成、模拟出大量自然界已有的物质，还创造出了数以千万计的自然界不存在的新物质，甚至能够根据化学原理设计、制备具有特殊功能的新化合物，为人类的生存、发展和进步奠定了丰厚的物质基础。

化学研究的范围也在不断地扩大，除原有的四大分支学科，又形成了高分子化学、环境化学、化学工程等学科，并通过这些二级学科的相互渗透、交叉，以及与其他学科的融合，不断分化产生新的分支学科和边缘学科，如配位化学、金属有机化学、生物无机化学、量子有机化学、化学计量学、生物电化学、等离子体化学、超分子化学、界面化学、仿生化学，以及星际化学、地球化学、海洋化学、材料化学和能源化学等等，使化学从单一的学科向综合学科的方向发展。

化学基础研究的发展也推动着化学工业的进步，使与化学相关的工农业各领域均相应地得到了很大的进展。例如在世界经济发展中占重要地位的石油化工工业，从炼油生产各类油品，到裂解得到相对分子质量较小的碳氢化合物等基本有机化学品，都离不开催化，催化剂和催化反应已成为石油化工的核心技术。高分子化学的发展促成了三大合成材料——塑料、纤维、橡胶工业的崛起，为人类的日常生活提供了丰富多彩的各类材料。涤纶、锦纶、腈纶

等合成纤维已超过羊毛和棉花，成为纺织业的主要原料；氯丁橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等合成橡胶的性能和产量已超过天然橡胶；性能优良、用途广泛、品种繁多的塑料在人们的生活中扮演着十分重要的角色，以至于汽车、轮船、飞机的制造，各种机械零件的加工，电机、机器的生产也需要工程塑料。这三大合成材料的总产量已超过全部金属的产量，当今世界已被称为聚合物时代。又如，随着世界人口的增多，粮食短缺问题日益严重，而粮食的增产离不开优质的化肥。廉价的铁催化剂的发现使合成氨的大规模工业化生产得以实现，满足了农业生产对氮肥的需求。除此之外，与人类健康息息相关的医药工业的发展也与化学紧密相关，化学工作者在医药的开发和研制中肩负着重要的使命，化学合成药物在医药工业中占据着主导的地位。而其他在国民经济中起重要作用的行业和部门，如能源、航空航天、军事、原子能工业、现代通讯技术、信息技术、交通、建筑、生物技术等的快速发展都需要化学为之提供物质基础。种种这些都说明化学已成为现代科学技术和社会生活的一个枢纽，是“一门满足社会需要的中心科学”。

展望未来，社会的进一步发展必将对化学提出新的、更高的要求。化学学科也将顺应发展的需要，通过化学家的努力继续担当起“中心科学”的重任。面对人口增长、资源匮乏、能源短缺、环境恶化等问题，化学在解决粮食短缺、开发新能源、合理利用资源、提供性能优良的新材料，以及在消除污染、保障人类的生存质量和生存安全等方面继续发挥举足轻重的作用。《展望 21 世纪的化学》一书对未来化学发展的趋势做了如下归纳。

- ① 深入研究由原子组合成分子的方法和技巧，实现原子经济性反应和提高反应效率将成为化学家们关注的重点内容。
- ② 对分子以上层次现象的研究，分子间相互作用及由此构成的多分子体系将成为重要的研究对象。
- ③ 与其他学科进一步的渗透、交叉将是未来化学发展的必然趋势。
- ④ 从化学基础研究的重大突破到形成高新技术产业化的周期将会大大缩短，即科学——技术——生产力的链节将会缩短，从而加速生产力的发展。

2. 无机化学的范畴、地位和作用

无机化学是研究元素及其化合物的结构、性质、反应、制备及其相互关系的一门化学分支学科。准确地讲，除去碳氢化合物及其大多数衍生物外，无机化学是对所有元素及其化合物的性质和反应进行实验研究和理论解释的科学。

人类最早接触到的化学知识便是无机化学，如金属冶炼、玻璃制造以及陶器、印染技术的应用。化学科学开始的研究对象多为无机物。近代无机化学的建立，实际上标志着近代化学的创立。化学中最重要的一些概念和规律，如元素、分子、化合、分解、定比定律和元素周期律等，大都是无机化学早期发展过程中形成和发现的。

目前无机化学仍是化学科学中最基础的部分，并已形成了一套自己的理论体系，如原子结构理论、分子结构理论、晶体结构理论、酸碱理论、配位化学理论等。在现代无机化学的研究中广泛采用物理学和物理化学的实验手段和理论方法，结合各种现代化的谱学测试手段，如 X 射线衍射、电子顺磁共振谱、光电子能谱、穆斯堡尔谱、核磁共振谱、红外和拉曼光谱等，获得无机化合物的几何结构信息，及化学键的性质、自旋分布、能级结构等电子结构的信息，并运用分子力学、分子动力学、量子化学等理论，进行深入的分析，了解原子、分子和分子集聚体层次无机化合物的结构及其与性能的关系，探求化学反应的微观历程和宏观化学规律的微观依据。另外，无机合成依然是无机化学的基础。现代无机合成除了常规的合成方法外，更重视发展新的合成方法，尤其是特殊的和极端条件下的合成，如超高

压、超高温、超低温、强磁场、电场、激光、等离子体等条件下合成多种多样在一般条件下难以得到的新化合物、新物相、新物态，合成出了如超微态、纳米态、微乳与胶束、无机膜、非晶态、玻璃态、陶瓷、单晶、晶须、微孔 L 晶体等多种特殊聚集态，及具有团簇、层状、某些特定的多型体、层间嵌插结构、多维结构的复杂的无机化合物，而且很多化合物都具有如激光发射、发光、光电、光磁、光声、高密度信息存储、永磁性、超导性、储氢、储能等特殊的功能，有着广泛的应用前景。

无机化学一方面继续自身的发展，另一方面一直在进行着与其他学科的交叉和渗透。如无机化学与有机化学交叉形成了有机金属化学；无机化学与固体物理结合形成了无机固体化学，无机化学向生物学渗透形成了生物无机化学，等等。事实上，无机化学已经在材料、能源、信息、环保、生命科学及生物模拟等领域起着举足轻重的作用。不仅如此，无机化学的作用还将体现在上述各领域在未来的发展和突破之中。可以预见，无机化学以其现代的实验技术和科学理论为基础，立足于天然资源的开发、新型材料的合成、高新技术的广泛应用，将在科学发展和社会进步的进程中，发挥愈来愈重要的作用。

3. 无机化学的学习要求和方法

无机化学的内容主要包括溶液浓度及其换算、化学热力学和化学动力学基础、化学平衡理论、表面和胶体化学、氧化还原和基础电化学、原子结构和分子结构理论、配位化学、元素和化合物基本知识等内容。通过无机化学的教学，培养学生的科学思维能力，使学生具有对无机化学问题进行理论分析和计算的能力，为学习后续课程和新理论、新技术打下必要的无机化学基础。

相对而言，无机化学的教学内容多，教学要求高，而且对于非化学专业来说，无机化学的教学学时相对不足，因而往往导致教学难度较大。采用适当的教学方法是克服学习困难，提高教学效果的关键。

找出知识的内在联系，弄清问题的来龙去脉，通过归纳、总结、对比，建立完整的知识体系。例如，在学习原子结构理论时，应该弄清微观粒子有什么基本特征，它们的运动状态必须用什么方法来描述，进一步掌握核外电子的能级顺序和排布规律。在学习杂化轨道理论时，应该明白什么是“杂化”和“杂化轨道”，原子在形成分子时为什么要先进行杂化，分子的几何构型与杂化轨道类型之间有什么联系。同离子效应对酸碱平衡和沉淀溶解平衡有极大的影响，溶液中有关离子平衡浓度的计算过程中，要特别注意是否有同离子存在。

无机化学实验是训练无机化学基本操作技能、培养严谨的学风和科学态度的重要环节。通过无机化学实验现象的观察，要培养提出问题、分析问题和解决问题的能力。写好实验报告也是提高科学研究素养的过程。

课后及时复习、独立完成作业，是提高分析和解决问题能力的必要途径。通过回忆和复习，可以将知识间的联系归纳起来。解习题时要先分析后解答，做完习题后还要归纳出同类习题的解题步骤和方法，达到触类旁通的效果。例如，对于化学反应热，可以归纳出 5 种计算方法：①由标准摩尔生成焓计算反应热；②根据盖斯定律计算；③由标准摩尔燃烧焓计算；④由吉布斯-赫姆霍兹公式计算；⑤根据化学反应平衡常数 K 计算。

充分利用参考资料和 Internet 的化学资源，提高自学能力。听课是学习知识的一条重要途径，但不是唯一途径。大量的知识的掌握是靠自学得来的。无机化学的课程内容很多，课时有限，老师不可能面面俱到地全部讲解，只能有重点地给学生以启发和引导。通过广泛阅读参考书、浏览 Internet 上的共享资源，可以开阔视野、学习相关知识，同时还可以养成勤于思考、勇于探索、善于发现的学习习惯。

第一章 溶液

溶液在工农业生产、科学实验和日常生活中都有着十分重要的作用。许多化工产品的生产在溶液中进行，有的化肥（喷施肥）和农药都必须配成一定浓度的溶液才能使用。人体中许多物质也都是以溶液的形式存在，例如，组织液、血液等，食物和药物也必须先变成溶液才便于吸收。因此，学习和掌握有关溶液的基本知识，熟练掌握一定浓度溶液的配制方法有着非常重要的实践意义。

第一节 溶液的浓度

一、溶液的概念

物质以分子、原子或离子状态分散于另一物质中所组成的均匀分散体系叫做溶液。溶液由溶剂和溶质组成。溶剂是溶解其他物质的液体，而溶质则是溶解于溶剂中的物质，这些物质可以是固、气、液态物质。因此，溶液可分为固态溶液（如某些合金）、气态溶液（如空气）和液态溶液。最常见最重要的是液态溶液，所以这里主要讨论液态溶液。对于液体溶于液体所组成的溶液来说，溶质和溶剂是相对的，一般将含量较多的组分称为溶剂，而将含量较少的组分称为溶质。

二、溶液的浓度

溶液的浓度是指在一定量溶剂或溶液中所含溶质的量，其表示方法可分为两大类，一类是用溶质和溶剂的相对量表示，另一类是用溶质和溶液的相对量表示。由于溶质、溶剂或溶液使用的单位不同，浓度的表示方法也不同，最常用的有以下几种。

1. 物质的量浓度

单位体积溶液中所含溶质的物质的量称为该物质的物质的量浓度。

$$c = \frac{n}{V} \quad (1-1)$$

式中， c 表示物质的量浓度， n 表示溶质的物质的量， V 表示溶液的体积。 c 的单位常用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， n 的单位常用 mol ， V 的单位常用 L 。由于

$$n = \frac{m}{M} = cV$$

$$c = \frac{m}{MV} \quad (1-2)$$

式中， m 表示溶质的质量， M 表示溶质的摩尔质量。 m 常用 g 为单位， M 常用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位。

【例 1-1】 已知 80% 的硫酸溶液的密度为 $1.74 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，求该硫酸溶液的物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

解 1000mL 该硫酸溶液的质量为

$$m = 1000 \text{ mL} \times 1.74 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 80\% = 1392 \text{ g}$$

其物质的量浓度为

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1392\text{g}}{98\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\text{L}} = 14.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 质量摩尔浓度

溶液中溶质的物质的量与溶剂质量的比值称为质量摩尔浓度, 用符号 b 表示, 单位是 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。表达式为

$$b = \frac{n(\text{B})}{m(\text{A})} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})m(\text{A})} \quad (1-3)$$

式中, b 的单位常用 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $m(\text{B})$ 、 $m(\text{A})$ 分别表示溶质、溶剂的质量, 它们的单位常用 g、kg, $M(\text{B})$ 的单位常用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【例 1-2】 在 50.0g 水中溶有 2.00g 甲醇 (CH_3OH), 求甲醇的质量摩尔浓度。

解 甲醇的摩尔质量 $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$b(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})m(\text{A})} = \frac{2.00\text{g}}{32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50.0\text{g}} \\ = 0.00125\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} = 1.25\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

质量摩尔浓度与体积无关, 故不受温度变化的影响, 常用于稀溶液依数性的研究。对于较稀的水溶液来说, 质量摩尔浓度近似等于其物质的量浓度。

3. 摩尔分数

溶液中某组分的物质的量 n_i 与溶液总物质的量 n 之比, 称为该组分的摩尔分数, 用符号 x_i 表示, 表达式为

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1-4)$$

如果溶液是由溶剂 A 和溶质 B 两组分所组成, 则摩尔分数可表示如下:

$$x(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)} \quad (1-5)$$

$$x(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} \quad (1-6)$$

式中, $x(A)$ 、 $x(B)$ 分别表示溶剂 A 和溶质 B 的摩尔分数, $n(A)$, $n(B)$ 分别表示溶剂 A 和溶质 B 的物质的量。显然 $x(A) + x(B) = 1$ 。

对于多组分系统来说则有 $\sum x_i = 1$ 。

【例 1-3】 在 100g 水溶液中溶有 10.0g NaCl , 求水和 NaCl 的摩尔分数。

解 根据题意 100g 溶液中含有 10.0g NaCl 和 90.0g 水。

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10.0\text{g}}{58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.171\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90.0\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0\text{mol}$$

$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.171\text{mol}}{0.171\text{mol} + 5.0\text{mol}} = 0.033$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.0\text{mol}}{0.171\text{mol} + 5.0\text{mol}} = 0.967$$

4. 质量分数

溶液中, 某组分 B 的质量 $m(\text{B})$ 与溶液总质量 m 之比称为质量分数, 用符号 $w(\text{B})$ 表

示。其表达式为

$$w(B) = \frac{m(B)}{m} \quad (1-7)$$

5. 质量浓度

单位体积混合物中某组分的质量称为该组分的质量浓度，以符号 ρ 表示，单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。组分 i 的质量浓度定义式为

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (1-8)$$

式中， m_i 为混合物中组分 i 的质量， kg ； V 为混合物的体积， m^3 。若混合物由 N 个组分组成，则混合物的总质量浓度为

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (1-9)$$

6. 体积分数

溶液中溶质 B 的体积分数是指溶液中溶质的体积与溶液体积之比，以 φ_B 表示。

第二节 稀溶液的依数性

通常溶液的性质取决于溶质的性质，如溶液的密度、颜色、气味、导电性等都与溶质的性质有关。但是溶液的某些性质（如蒸气压、沸点、凝固点、渗透压）却与溶质的本性无关，只取决于溶质的粒子数目，这些只与溶液中溶质粒子数目相关，而与溶质本性无关的性质称为溶液的依数性，因为它只有当溶液很稀时才较准确，故而称为稀溶液的依数性。浓溶液的情况比较复杂，迄今尚未能建立起完整的浓溶液理论。我们着重讨论难挥发非电解质稀溶液的依数性。

一、溶液的蒸气压下降及拉乌尔定律

在一定的温度下，将一杯纯液体置于一密闭容器中，液体表面的高能量分子克服了其他分子的吸引作用从表面逸出，成为蒸气分子，这种液体表面的汽化现象称为蒸发。液面上方的蒸气分子也可以被液面分子吸引或受到外界压力的作用而进入液相，这个过程称为凝聚。当液体的蒸发速率和凝聚速率相等时，液体和它的蒸气就处于两相平衡状态，此时的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压，简称蒸气压。

蒸气压的大小表示液体分子向外逸出的趋势。它只与液体的本性和温度有关，而与液体的量无关。通常把蒸气压大的物质称为易挥发物质，蒸气压小的称为难挥发物质。液体的蒸发是吸热过程，所以温度升高，蒸气压增大。表 1-1 列出了不同温度下纯水的蒸气压数据。

表 1-1 水在不同温度下的蒸气压

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
蒸气压/kPa	0.611	1.23	2.34	4.24	7.38	12.33	19.92	31.16	47.37	70.10	101.32

在一定的温度下，纯水的蒸气压是一个定值。若在纯水中加入少量难挥发非电解质（如蔗糖、甘油等）后（见图 1-1），则发现在同一温度下，稀溶液的蒸气压总是低于纯水的蒸气压。产生这种现象的原因是难挥发溶质的加入降低了单位体积内溶剂分子的数目，在同一温度下，单位时间内从溶液逸出液面的溶剂分子数目减少，即蒸发速度减小，这样，蒸发与

凝聚建立平衡后，溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。显然溶液的浓度越大，溶液的蒸气压就越低。设某温度下纯溶剂的蒸气压为 p^\ominus 。溶液的蒸气压为 p ， p^\ominus 与 p 的差值就称为溶液的蒸气压下降，用 Δp 表示。

$$\Delta p = p^\ominus - p$$

1887 年法国物理学家拉乌尔 (F. M. Raoult) 从难挥发的非电解质的稀溶液中总结出一条重要的经验定律，即拉乌尔定律，该定律指出：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压 (p) 等于纯溶剂的蒸气压 (p^\ominus) 乘以该溶剂在溶液中的摩尔分数 [$x(A)$]，而与溶质的本性无关。即

$$p = p^\ominus x(A) \quad (1-10)$$

对于一个双组分系统来说，

$$x(A) + x(B) = 1$$

$$\text{所以 } p = p^\ominus [1 - x(B)] = p^\ominus - p^\ominus x(B) \quad \Delta p = p^\ominus x(B) \quad (1-11)$$

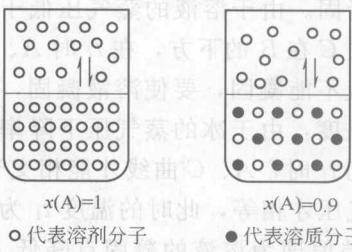


图 1-1 溶液蒸气压下降示意图

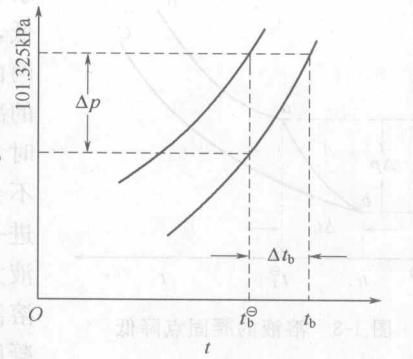


图 1-2 溶液的沸点升高

即在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的摩尔分数即溶质的粒子数成正比，而与溶质的本性无关。

二、溶液的沸点升高

沸点是指液体的蒸气压等于外界大气压力时的温度。如当水的蒸气压等于外界大气压力 (101.325 kPa) 时，水开始沸腾，此时对应的温度就是水的沸点 (100℃，该沸点被称为正常沸点)。可见，液体的沸点与外界压力有关，外界压力降低，液体的沸点将下降。

对于水溶液而言，由于溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压，所以当纯溶剂的蒸气压达到外界压力而开始沸腾时，溶液的蒸气压尚低于外界压力，若要维持溶液的蒸气压也等于外界压力，必须使溶液的温度进一步升高，所以溶液的沸点总是高于纯溶剂的沸点 (如图 1-2)。若纯溶剂的沸点为 t_b^\ominus ，溶液的沸点为 t_b ， t_b 与 t_b^\ominus 的差值即为溶液的沸点升高 Δt_b 。溶液浓度越大，其蒸气压下降越显著，沸点升高也越显著，根据拉乌尔定律可以推导出：

$$\Delta t_b = t_b - t_b^\ominus = K_b b \quad (1-12)$$

即难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值 Δt_b 与溶质的质量摩尔浓度 b 成正比，而与溶质的本性无关。式中 K_b 是溶剂的沸点升高常数，它只与溶剂的性质有关。 K_b 值可以理论推算，也可以实验测定，其单位是： $^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。几种常见溶剂的 K_b 值列于表 1-2。

表 1-2 常见溶剂的 K_b 与 K_f

溶剂	$t/^\circ\text{C}$	$K_b/^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$K_f/^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	100	0.512	0	1.86
乙醇	78.5	1.22	-117.3	—
丙酮	56.2	1.71	-95.4	—
苯	80.1	2.53	5.53	5.12
乙酸	117.9	3.07	16.6	3.9
萘	218.0	5.80	80.3	6.94

三、溶液的凝固点降低

由于溶液的蒸气压下降，会使溶液的凝固点降低。凝固点是指固态蒸气压等于其液态蒸气压时系统对应的温度，此时液体的凝固和固体的熔化处于平衡状态。

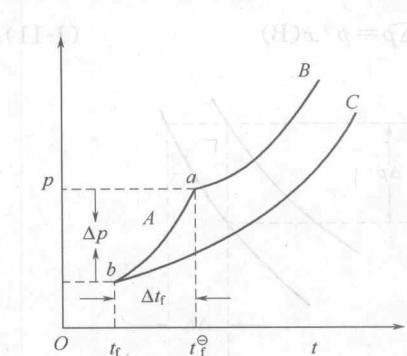


图 1-3 溶液的凝固点降低

如图 1-3 所示，图中 A、B、C 分别为固相冰、液相水、和溶液的蒸气压随温度变化的曲线。随着温度的降低，液相水的蒸气压下降，当温度降低至 t_f^0 时，A、B 两曲线相交于 a 点，此时两相的蒸气压相等， t_f^0 为纯水的凝固点，水开始凝固。由于溶液的蒸气压低于同温度时水的蒸气压，曲线 C 在 B 的下方，在 t_f^0 时 A、C 曲线不会相交，此时溶液不能凝固，要使溶液凝固，就必须进一步降低溶液的温度，由于冰的蒸气压下降率比水溶液大，当温度降低到 t_f 时，A、C 曲线才能相交于 b 点，溶液和冰两相的蒸气压才相等，此时的温度 t_f 为溶液的凝固点。 t_f^0 与 t_f 的差值即为溶液的凝固点降低 Δt_f 。非

电解质稀溶液的凝固点降低 Δt_f 与溶质的质量摩尔浓度 b 成正比，而与溶质的本性无关。即 $\Delta t_f = t_f^0 - t_f = K_f b$

式中 K_f 叫溶剂的凝固点降低常数， K_f 也只与溶剂的性质有关。其单位是 $^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。一些常见溶剂的 K_f 值列于表 1-2 中。

应用溶液的蒸气压下降、沸点升高和凝固点降低可以测定溶质的摩尔质量，但在实际应用中常用溶液的凝固点降低进行测定，因为溶液的凝固点可以准确测定，而且溶剂的凝固点降低常数比沸点升高常数大，测定结果的准确度高。

【例 1-4】 取 0.749g 某氨基酸溶于 50.0g 水中，测得其凝固点为 -0.188°C 。试求该氨基酸的摩尔质量。

解 设该氨基酸的摩尔质量为 $M(B)$ 。

$$\Delta t_f = t_f^0 - t_f = 0^\circ\text{C} - (-0.188^\circ\text{C}) = 0.188^\circ\text{C}$$

$$m(B) = 0.749\text{ g} \quad m(A) = 50.0\text{ g}$$

$$b = \frac{m(B)}{M(B)m(A)} = \frac{\Delta t_f}{K_f} \quad M(B) = \frac{K_f \cdot m(B)}{\Delta t_f \cdot m(A)}$$

代入已知数据，该氨基酸的摩尔质量为

$$M(B) = \frac{1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.749\text{ g}}{0.188^\circ\text{C} \times 50.0\text{ g}} = 0.1482\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 148.2\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【例 1-5】 将 2.6g 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 溶于 100.0g 水中，计算此溶液在标准压力下的沸点和凝固点。

解 尿素的摩尔质量为 $60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

尿素的质量摩尔浓度

$$b = \frac{m[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2.6 \text{ g}}{60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 100.0 \text{ g}} \\ = 0.000433 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} = 0.433 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

溶液的沸点升高

$$\Delta t_b = 0.512 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.433 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.22 \text{ }^\circ\text{C}$$

溶液的沸点

$$t_b = 100 \text{ }^\circ\text{C} + 0.22 \text{ }^\circ\text{C} = 100.22 \text{ }^\circ\text{C}$$

溶液的凝固点降低

$$\Delta t_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.433 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.81 \text{ }^\circ\text{C}$$

溶液的凝固点

$$t_f = 0.00 \text{ }^\circ\text{C} - 0.81 \text{ }^\circ\text{C} = -0.81 \text{ }^\circ\text{C}$$

溶液的凝固点降低和蒸气压下降还可以用于解释植物的防寒抗旱功能。研究表明，当外界气温发生变化时，植物细胞内会强烈地生成可溶性碳水化合物，从而使细胞液浓度增大，凝固点降低，保证了在一定的低温条件下细胞液不致结冰，表现了相当的防寒功能；另外，细胞液浓度的增大、有利于其蒸气压的降低，从而使细胞内水分的蒸发量减少，蒸发过程变慢，因此在较高的气温下能保持一定的水分而不枯萎，表现了相当的抗旱功能。此外，在清除道路上的积雪时，撒些盐使雪融化，冬季汽车水箱中常加的防冻液，用于降温的致冷剂等都是凝固点降低的应用。有机化学实验中也常用测定化合物的熔点或沸点的办法来检验化合物的纯度。若化合物含有杂质则其熔点比纯化合物低，沸点比纯化合物高，而且熔点的降低值和沸点的升高值与杂质含量有关。

四、溶液的渗透压

在如图 1-4 所示的容器中，左边盛纯水，右边盛蔗糖水，中间用一半透膜（一种只允许小分子通过而不允许大分子通过的物质，如动物肠衣、细胞膜、火棉胶等）隔开，并使两端液面高度相等。经过一段时间以后，可以观察到左端纯水液面下降，右端蔗糖水液面升高，说明纯水中一部分水分子通过半透膜进入了溶液，这种溶剂分子通过半透膜向溶液中扩散的过程称为渗透。渗透现象产生的原因可粗略地解释为：溶液的蒸气压小于纯溶剂的蒸气压，所以纯水分子通过半透膜进入溶液的速率大于溶液中水分子通过半透膜进入纯水的速率，故使蔗糖水体积增大，液面升高。随着渗透作用的进行，右端水柱逐渐增高，水柱产生的静水压使溶液中的水分子渗出速率增加，当水柱达到一定的高度时，静水压恰好使半透膜两边水分子的渗透速率相等，渗透达到平衡。在一定温度下，为了阻止渗透作用的进行而必须向溶液施加的最小压力称为渗透压，用符号 π 表示。

1886 年，荷兰物理学家范特霍夫 (Vant Hoff) 在前人实验的基础上，得出了稀溶液的渗透压定律：

$$\pi V = nRT \quad \text{或} \quad \pi = \frac{n}{V} RT = cRT \quad (1-13)$$

式中， π 是溶液的渗透压， T 是热力学温度， V 是溶液的体积， n 为溶质的物质的量， R 为摩尔气体常数， c 是溶质的物质的量浓度。如果水溶液浓度很稀，则 $c \approx b$ ，上式可写为

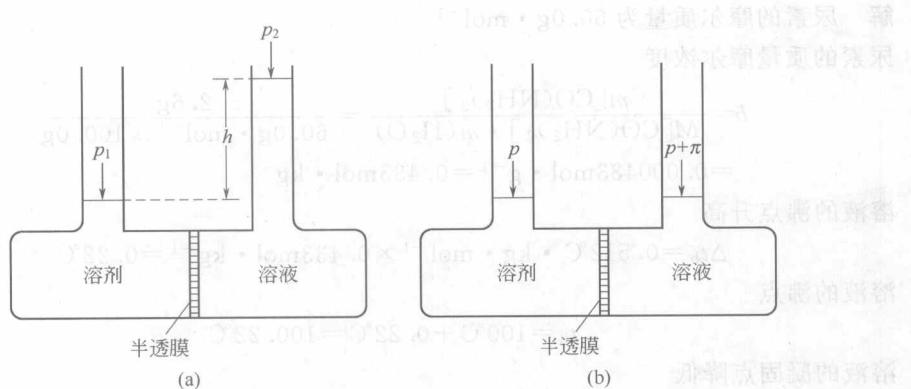


图 1-4 渗透压示意图

即在一定温度下，非电解质稀溶液的渗透压与溶质的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的本性无关。溶液的渗透压也可用于测定溶质的摩尔质量，尤其适用于测定高分子化合物的摩尔质量。

【例 1-6】 20℃时，将1.00g 血红素溶于水中，配制成100mL 溶液，测得其渗透压为0.366kPa。(1) 求血红素的摩尔质量；(2) 计算说明能否用其他依数性测定血红素的摩尔质量。

解 (1) 设血红素的摩尔质量为 M 。

$$\pi = \frac{n}{V}RT = \frac{mRT}{MV}$$

$$M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{1.00\text{g} \times 8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K}}{0.366\text{kPa} \times 100 \times 10^{-3}\text{L}}$$

$$= 6.66 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 利用沸点升高和凝固点降低也可以测定血红素的摩尔质量。

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{0.366\text{kPa}}{8.314\text{kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K}} = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b \approx c = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta t_b = K_b \cdot b = 0.512^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 7.68 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_f = K_f \cdot b = 1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 2.79 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$$

比较以上计算结果， Δt_b 、 Δt_f 的值都相当小，很难测准，只有渗透压的数据相对较大，容易测准。所以当被测化合物的相对分子质量较大时，采用渗透压法准确度最高。

在图 1-4 所示的装置中，如果半透膜一端不是纯水而是浓度较稀的蔗糖水溶液，渗透现象也可以发生，此时水分子由稀溶液进入浓溶液，即由渗透压低的部位移向渗透压高的部位。渗透压高的溶液称为高渗溶液，渗透压低的溶液称为低渗溶液，如果溶液的渗透压相等，则称为等渗溶液。渗透压是溶液的一种性质，它的产生有两个条件：一是有半透膜存在，二是半透膜两侧溶液的浓度不同。

渗透现象和生命科学有着密切的联系，它广泛存在于动植物的生理活动中。如动植物体内的体液和细胞液都是水溶液，通过渗透作用，水分可以从植物的根部被输送到几十米高的顶部。医院给病人配制的静脉注射液必须和血液等渗，因为浓度过高，水分子则从红细胞中